

УДК 541.64:547.39

**ВЗАЙМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИТОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В МАТЕРИАЛАХ
И ИЗМЕНЕНИЙ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Куриленко А. И., Якимцов В. П.

Прививку акрилонитрила (АН) в пленках полиэтилена высокого давления (ПЭ) проводили из жидкой и газовой фаз, а также из раствора в бензоле способами прямого γ-облучения и постполимеризации. Варьировали мощность дозы I от 35 до 240 рад/с, дозу облучения $Q_{\text{обл}}$ от 0,1 до 10 Мрад, толщину пленок от 0,0035 до 0,26 см. Установленные макрокинетические закономерности рассмотрены с позиций диффузионной кинетики. При газофазной прививке величина отношения $k_p/k_0=5 \cdot 10^4$, что свидетельствует о мономолекулярном механизме обрыва растущих цепей поликарилонитрила (ПАН) и гетерофазном характере процесса полимеризации. Привитая пленка является коллоидной системой: в матрице распределены «частицы» микрофазы ПАН. Изменение молекулярной подвижности матрицы в слое, прилегающем к микрочастицам ПАН, проявляется в росте равновесной концентрации АН в пленке ПЭ с увеличением содержания ПАН и в предполагаемом увеличении времени жизни радикалов матрицы. В сочетании с закономерностями диффузионной кинетики это обуславливает механизм саморегулирования процессов роста и формирования привитых структур на микро- и макроуровне: ускорение и замедление прививки, локализацию прививки в поверхностью слое пленок, что качественно отличает прививку от других методов получения коллоидных полимерных систем. Пластифицирование ПЭ бензолом снимает структурно-кинетические эффекты.

В реакцию привитой полимеризации вступают молекулы мономера, сорбированные материалом, изменения физико-химических свойств которого под влиянием привитого полимера, являющиеся целью прививки, прежде всего отражаются на самом процессе прививки. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению процесса прививки в материалах [1—3], менее изученной остается наиболее важная для теории и практики модификации материалов проблема взаимосвязи между структурой и кинетическими характеристиками материала, изменениями их в процессе прививки и характером распределения привитого мономера в материале.

В работе предпринята попытка рассмотрения этой проблемы с позиций диффузионной макрокинетики на примере прививки акрилонитрила (АН) в пленках полиэтилена (ПЭ) способом прямого облучения. Привитый поликарилонитрил (ПАН) повышает прочность и теплостойкость ПЭ, улучшает различные свойства материалов, поэтому прививка АН изучена наиболее подробно [1—7]. Однако в настоящее время не существует не только общепринятого подхода к объяснению установленных кинетических закономерностей и эффектов, но до сих пор обсуждается вопрос о самом механизме прививки. Для получения объективных сведений о механизме прививки в работе сопоставлены данные о кинетике прививки АН различными способами и в разных материалах с данными о распределении ПАН в материалах и их проницаемости. Наиболее подробно изучена прививка способом прямого облучения пленок ПЭ в среде АН, поскольку в принципе

Таблица 1
Уравнения диффузионной кинетики

Общий вид		Для мономолекулярного обрыва
$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = k_c c$	(1)	$k_c = \frac{k_p I G_{\pi}}{k_0}$
$\frac{c}{c_0} = \frac{\operatorname{ch}(\alpha \cdot 2 \frac{x}{l})}{\operatorname{ch}(\alpha \cdot D)}$	(2)	
$\alpha = (k_c/D)^{0.5} l \cdot 0.5$	(3)	$\alpha = \left(\frac{k_p I G_{\pi}}{k_0 \cdot D} \right)^{0.5} l \cdot 0.5$
$v_{\pi} = \beta v_0$, где $\beta = \frac{\operatorname{th}(\alpha)}{\alpha}$	(4)	
$v_{\pi} = c_0 (k_c \cdot D)^{0.5} / l \cdot 0.5$	(4')	$v_{\pi} = c_0 \left(\frac{k_p G_{\pi} \cdot I \cdot D}{k_0} \right)^{0.5} / l \cdot 0.5$
$L = (D/k_c)^{0.5}$	(5)	$L = \left(\frac{D \cdot k_0}{k_p I G_{\pi}} \right)^{0.5}$

П р и м е ч а н и е. D — коэффициент диффузии мономера в материале; c и c_0 — концентрация мономера в точке x и равновесная концентрация соответственно; L — толщина привитого слоя; l — толщина пленки; v_0 — скорость полимеризации при $c = c_0$; v_{π} — скорость полимеризации, лимитируемая диффузией мономера в материале; G_{π} — радиационно-химический выход активных центров, инициирующих прививку; I — мощность дозы γ -излучения; k_p и k_0 — константы скоростей реакций роста и обрыва привитых цепей; α и β — параметры.

Таблица 2

Способы и условия прививки акрилонитрила в материалах
(Комнатная температура, $I=200 \text{ rad/c}$)

№	Прививка		Условия прививки	
	способ	Q^* , Мрад	реакционная среда	
1	Постполимеризация	5	Пары АН, $p=80 \text{ torr}$	
2	»	5	Жидкий АН	
3	Прямое облучение **	1	Раствор АН в бензоле (1 : 3)	
4	»	1	Пары АН, $p=80 \text{ torr}$	
4т	»	1	То же	

* Стандартные условия (для способа 4т $T=80^\circ$).

** $I=30 \text{ rad/c}$.

такой процесс описывается простыми диффузионными уравнениями [8—10] и поддается анализу.

В пленке толщиной l поддерживается постоянная концентрация радикалов, к которым диффундируют молекулы мономера, поступающие из реакционной среды в материал. В стационарном состоянии материальный баланс мономера в элементарном объеме, расположенном на расстоянии x от центра пленки, описывается уравнением (1), где $k_c = v_0/c_0$ (табл. 1). Величина k_c учитывает общий расход мономера, поступающего в материал, в реакциях привитой и непривитой полимеризации. Для граничных условий при $x=0$, $\partial c/\partial x=0$; при $x=l/2$, $c=c_0$, означающих, что в центре пленки нет градиента c , а на наружной поверхности поддерживается равновесная концентрация сорбированного мономера c_0 , решение уравнения (1) дает уравнение (2), описывающее распределение концентрации мономера по сечению пленки (табл. 1).

В принципе [10], при малых количествах привитого полимера распределения средних длин образующихся цепей и величин привеса ΔP имеют тот же профиль, что и c (рис. 1). При основном характеристическом пара-

метре системы $\alpha=0,1$ по всему сечению поддерживается равновесная концентрация сорбированного мономера c_0 (кинетический режим). При $\alpha>3$ процесс переходит во внутридиффузионный режим (v_n лимитируется диффузией мономера в материале) и описывается уравнениями (4), (4'). Эффективная толщина слоя L , в котором практически локализован процесс полимеризации. Уравнения (2)–(5) позволяют анализировать результаты экспериментального исследования процессов прививки, для которых величины α и β измеримы и постоянны.

При описании результатов опытов использовали следующие обозначения: ΔP — количество ПАН в пленках, вес.%; p — упругость паров АН; $Q_{обл}$ — доза облучения; ϕ — объемная доля привитого ПАН; t — время облучения; δ — величина гель-фракции материала. Прививку АН осуществляли способами, приведенными в табл. 2, в пленках ПЭ, ПП и ацетата целлюлозы (АЦ). Методики экспериментов описаны в работах [4, 5].

На рис. 2 и 3 представлены данные по прививке АН в ПЭ разными способами и результаты влияния ΔP на процесс. Опыты выполняли по следующей схеме. Варьируя дозы облучения четырьмя способами (табл. 2), получали серии привитых пленок разной толщины (0,0035 и 0,01 см) с различным $\Delta P_{предв.}$. Затем каждый образец делили на две части, одну из которых прогревали (80° , 1 час). Полученные четыре серии привитых пленок (прогретые и непрогретые) вторично прививали четырьмя способами в стандартных условиях (табл. 2). На рис. 3 приведены зависимости ΔP от $\Phi_{предв.}$ для серий непрогретых пленок толщиной 0,0035 см. Для остальных трех серий зависимости оказались такими же, только на пленках с $l=0,01$ см величины ΔP при способе 3 были в 2,5 раза меньше, чем для $l=0,0035$ см. Из рис. 3 видно, что скорость прививки зависит от способа и условий ее проведения, а также от количества уже привитого ПАН и способа предварительной прививки. Наблюдалось и увеличение, и резкое уменьшение v_n . Так, с ростом $\Phi_{предв.}$ до 0,67 для способа прямого облучения в парах АН при 80° наблюдался рост ΔP на порядок (рис. 3, б, кривая 3), а при 20° , наоборот, ΔP уменьшалось в 5 раз (рис. 3, г, кривая 3), хотя в этих опытах использовали одну матрицу, а величины $r_{АН}$, I и $Q_{обл}$ совпадали.

Для выяснения природы этих эффектов изучали влияние условий прививки на макрокинетику процесса и проницаемость пленок. Пленки ПЭ, ПП и АЦ облучали в парах и в растворах АН. Характерные результаты опытов приведены в табл. 3 и на рис. 4. В случае прививки из раствора $\Delta P \sim Q_{обл}$ и до определенных толщин пленок не зависит от мощности дозы. Прививка из паров АН дает иные зависимости. При 25° (рис. 4) для начальных участков кривых $\Delta P \sim Q_{обл}$, $v_n \sim I^{0,5}$, а в дальнейшем v_n уменьшается.

На рис. 5 и в табл. 4 приведены результаты изучения процесса сорбции привитыми пленками АН, бензола и смеси АН с бензолом из газовой и жидкой фаз. Для образцов, привитых равномерно по сечению любым способом, равновесно сорбированная концентрация c_0 АН линейно растет с ΔP (в расчете на долю ПЭ достигает 40% при $\phi=0,64$); c_0 из бензола больше и не зависит от ΔP . Добавление АН к бензолу (1 : 3) мало влияет на c_0 (состав смеси в пленке ПЭ 1 : 3). Сорбция бензола из газа в ПЭ по величине c_0 близка к c_0 из жидкости, а по величине D и зависимости его от ΔP подобна АН.

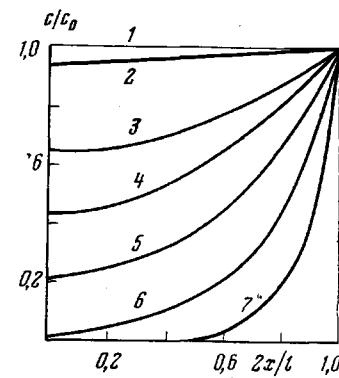


Рис. 1. Кривые распределения концентрации мономера c_0 по сечению пленки при значениях $\alpha=0,1$ (1); 0,3 (2); 1,0 (3); 1,45 (4); 2,2 (5); 4,0 (6); 9,1 (7)

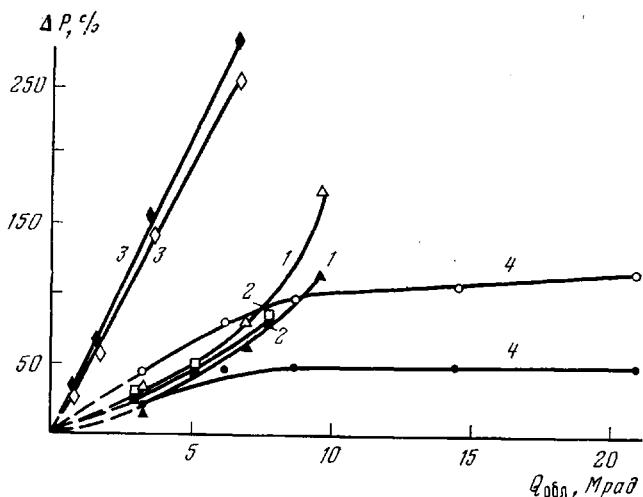


Рис. 2. Зависимость количества привитого способами 1–4 (цифры у кривых) ПАН (табл. 2) в пленках ПЭ от дозы облучения, толщина пленки 0,01 (темные значки) и 0,0035 см (светлые)

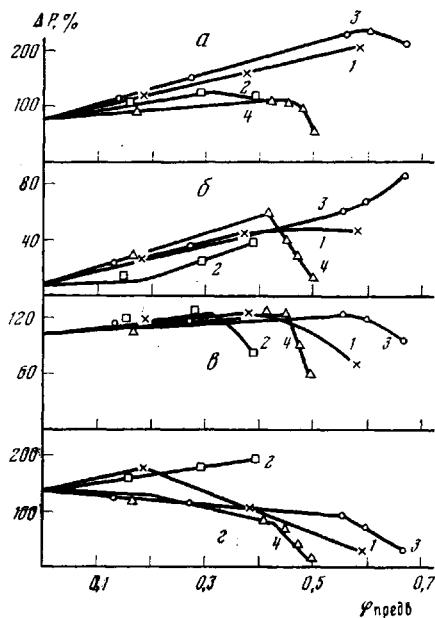


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества ПАН, привитого к пленкам ПЭ, от объемной доли ϕ предварительно привитого ПАН. Нумерация кривых на рисунках (обозначающих способ первой прививки) и способов прививки совпадают с обозначениями на рис. 2 и в табл. 2 во всех случаях, кроме рис. 3, б. Вторую прививку в этой серии вели способом 4_т, а не способом 2.

Рис. 4. Зависимость скорости прививки АН в пленках от интенсивности γ -излучения в растворе АН в бензole (а), в парах АН при 25° (б)

Пленки ПЭ с $l=0,0035$ (1) и $0,01$ см (2); ПЭ с $\Delta P=155$ (3), 90 (4) и 125% ПАН (5); АЦ с $l=0,036$ см (6); ПЭ с $l=0,08$ см (7) и ПП с $l=0,001$ см (8)

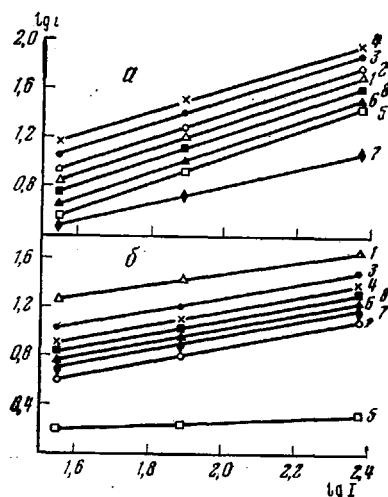


Рис. 4

Механизм обрыва привитых цепей. Анализ макрокинетики диффузионного процесса привитой полимеризации в матрицах, чувствительного к самым различным и иногда нерегулируемым факторам, возможен, если в условиях опытов механизм обрыва растущих цепей постоянен и привитый

Таблица 3

Кинетические характеристики процесса полимеризации
акрилонитрила в пленках * ПЭ, ПП и АЦ

Способ прививки	$I, \text{рад}/\text{с}$	$v_{\text{П}}, \%/\text{час}$	$v_{\text{П}} \cdot 10^{-4}, \text{моль}/\text{л} \cdot \text{с}$	$k_c \cdot 10^3$	α	$k \cdot 10^5$
3	35	8,1	3,9	1,1	0,26	3,1
3	55	13,0	6,2	1,8	0,33	3,3
3	77	17,5	8,4	2,4	0,38	3,1
3	190	42,0	20,2	5,8	0,60	3,1
3	240	55,0	25,0	7,2	0,66	3,0
4	35	16,6	8,0	13,5	2,9	38,5
4	77	24,0	16,5	28,0	4,1	36,4
4	240	46,0	22,0	101,6	7,8	42,5
3	35	5,5	2,6	1,3	—	3,7
3	77	11,5	5,4	2,7	—	3,5
3	240	35,0	16,5	8,2	—	3,4
4	35	5,6	2,6	66	5,9	188
4	77	8,3	3,9	150	8,8	195
4	240	16,0	7,5	550	16,9	229
3	35	3,3	2,2	0,14	0,34	0,40
3	55	6,0	4,1	0,26	0,46	0,47
3	77	8,0	5,4	0,34	0,54	0,44
3	190	19,0	12,9	0,81	0,84	0,43
3	240	25,7	17,5	1,10	0,98	0,46
4	35	2,3	1,6	0,83	5,2	2,37
4	77	4,0	2,7	2,36	8,7	3,06
4	240	6,0	4,1	5,45	13,3	2,27

* Толщина пленок: ПЭ — 35, ПП — 10, АЦ — 360 мкм.

полимер кинетически практически инертен. Выбранные системы удовлетворяли этим требованиям. В одинаковых условиях при дозах 10 Мрад для пленок ПАН с $I=0,005 \text{ см} \Delta P=0,1\%$, что на 1—2 порядка ниже ΔP в ПЭ, а для порошка ПАН ΔP в 10—20 раз меньше, чем для ПЭ.

Для способов 1—3 были реализованы условия прививки в кинетическом режиме равномерно по всей толщине пленок, что позволило убедиться в преобладании одного механизма обрыва растущих цепей. При постполимеризации из среды паров и жидкого АН предельное $\Delta P \sim Q_{\text{обл}}$, а при прямом облучении в смеси АН с бензолом $v_{\text{к}} \sim I$ и $\Delta P \sim t$, что является признаками и следствиями мономолекулярного обрыва. Кроме того, во всех случаях ΔP не зависит от толщины пленок, и на срезах видно равномерное распределение ПАН по сечению образцов. Эти опытные данные доказывают мономолекулярный механизм обрыва цепей ПАН в совершенно различных условиях, что позволяет использовать уравнения (6)–(9) из табл. 1 для анализа кинетики прививки в более сложных условиях.

В табл. 3 представлены результаты обработки по уравнениям (6)–(9) данных по макрокинетике прививки для начальных прямолинейных участков кривых $\Delta P - t$, позволяющие установить, как влияет способ инициирования и условия прививки на кинетику полимеризации АН. По величине $k=k_c/I$ из газа пленки образуют ряд ПП > ПЭ > АЦ (табл. 4). В бензоле k значительно меньше, а для ПЭ и ПП они близки. Величины k зависят от $G_{\text{п}}$ и отношения k_p/k_o . Измерить $G_{\text{п}}$ для ПЭ и ПП выделением привитых цепей невозможно. Если принять, что они равны величинам G при облучении полимеров, полученным в работе [11], то для ПЭ в расчете на объем аморфной части $k_p/k_o=5 \cdot 10^4$ (табл. 4). Для постполимеризации по уравнению $\Delta P=(k_p/k_o) \cdot (1-e^{k_o t}) c_0$ это значение k_p/k_o отвечает разумной величине $G=0,5$. Вероятно, бензол снижает $G_{\text{п}}$, увеличивая долю радикалов матриц, рекомбинирующих друг с другом. Для наиболее устойчивого

к пластифицирующему действию бензола ацетата целлюлозы k — наименьшее, для ПП — наибольшее.

Диффузионный режим прививки. Рассмотрим влияние различных факторов на макрокинетику прививки АН в ПЭ в диффузионном режиме. Для мономолекулярного обрыва при изменении l на порядок α меняется также на порядок (табл. 1, уравнение (7)) и в меньшей степени при изменении величин I , G или D . Практически еще при $\alpha=0,5$ значения v_n близки к v_0 для кинетического режима, а при увеличении α до 2–3 $v_n=v_0/\alpha$ — диффузионный режим. При выбранных нами условиях прививки (типичных для

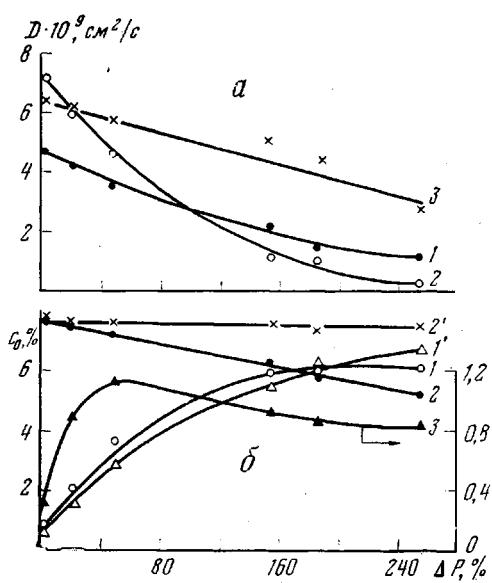


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости величин коэффициента диффузии (а) и равновесной сорбции (б) от количества привитого ПАН в пленках: 1 – АН, 2 – бензол, 3 – АН при 80° из газовой фазы (правая шкала) (1', 2' – из жидкой фазы)

Рис. 6. Зависимость толщины привитого L -слоя в пленках ПЭ от интенсивности γ -излучения при $I=240$ (1), 77 (2) и 35 рад/с (3)

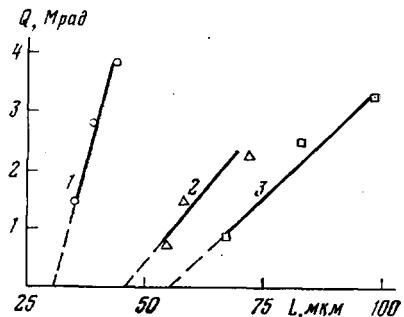


Рис. 6

большинства работ) значение α оказалось порядка 0,2–2, чем обусловлены изменения характера кинетических кривых и порядка реакции по I от 1 до 0,5 при сравнительно небольших изменениях толщины пленки и условий прививки.

Отметим, что закономерности $v_n \sim c_0$ и $v_n \sim I^{0.5}$, полученные для случая прививки АН из газовой фазы в волокнах ПП и ПКА в работах [6, 7], объясняны локализацией процесса полимеризации буквально на наружной поверхности волокон в адсорбционном слое, т. е. внешнедиффузионным кинетическим режимом процесса с бимолекулярным механизмом обрыва цепей. Между тем признаками такого режима [8] являются независимость v_n от природы матрицы и I (нулевой порядок), а также большие значения v_n , что в литературе [2–7] не описано. Анализ опытных данных работ [6, 7] в рамках уравнений (6)–(9) дает результаты, близкие к нашим.

Для дальнейшего анализа более сложных закономерностей макрокинетики прививки достаточно двух фактов, установленных для разных матриц и условий проведения прививки: величины отношения k_p/k_o во-первых, на много порядков больше тех же отношений при гомофазной полимеризации с бимолекулярным обрывом; во-вторых, они варьируются в относительно узком диапазоне, что является признаками гетерофазного характера процесса полимеризации АН [12]. Цепи ПАН растут кинетически изолированно, реакции роста и обрыва цепей лимитируются диффузией, реакция передачи цепи затруднена, поэтому природа матрицы и

Таблица 4

Равновесная концентрация, коэффициенты диффузии и константы скоростей полимеризации АН в пленках при прямом облучении в смеси бензол – АН и в парах АН*
($I=35 \text{ rad/c}$, 25°)

Пленка	Способ * прививки	$c_0, \text{ моль/л}$	$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$k \cdot 10^5 **$	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^{-4}$	G
ПЭ	3	0,35	$5,0 \cdot 10^{-8}$	3,2	0,5	0,6 ***
	4	0,17	$5,0 \cdot 10^{-9}$	32,0	5,0	5,8 ****
ПП	3	0,20	—	3,5	0,6	0,1 ***
	4	0,023	$4,8 \cdot 10^{-10}$	200,0	36,0	4,8 ****
АЦ	3	1,60	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,4	0,2	0,3 ***
	4	1,00	$3,1 \cdot 10^{-8}$	2,4	1,4	2,2 ****

* 3 — при прямом облучении в смеси бензол — АН, 4 — в парах АН.

** Величины k получены усреднением k для всех образцов; *** вычислены из $k = k_p/k_0$ для случая неизменности величины k_p/k_0 ; **** взяты из работы [11].

условия прививки в основном влияют на величину v_n , которая задается величиной G матрицы.

Поскольку ПАН термодинамически несовместим с матрицами, не набухает в реакционной смеси, имеет температуру стеклования $T_c=90^\circ$ и практически не инициирует прививку, ясно, что в условиях постоянства c_0 по мере облучения в матрице должны накапливаться в среднем одинаковые микрочастицы ПАН. По данным рентгенографии под малыми углами размер их порядка 10^2 \AA . Оценка по средним ΔP , G и $Q_{\text{об}}$ показывает, что концентрация и размер привитых структур в материалах и кристаллитов в поликристаллических волокнах — величины одного порядка ($\sim 10^{-18} \text{ см}^{-3}$), причем число одновременно растущих привитых цепей мало и среднее расстояние между ними больше «радиуса перекрывания» цепей. Цепи ПАН, отделенные от АЦ, имели молекулярную массу $\sim 2,5 \cdot 10^4$.

Макрокинетические эффекты прививки. Обнаруженная в опытах слабая зависимость истинной кинетики АН от способа осуществления процесса и природы матрицы позволяет предположить, что описанные выше и в [2—7] макрокинетические эффекты обусловлены зависимостью физико-химических свойств матрицы от характера микро- и макрораспределений структур ПАН по ее сечению. По нашим и литературным данным ПАН практически не сорбирует АН, но прививка ПАН резко повышает сорбционную емкость ПЭ (рис. 5). Само по себе сочетание зависимостей $c \sim \Delta P$ и $v_n \sim c$ ведет к автоускорению прививки по мере накопления ПАН, так как $v_n \sim \Delta P$. Неизбежная локализация ПАН в малой доле сечения пленки ведет к резкому торможению процесса прививки. Дело в том, что $k_{\text{ПАН}} \ll k_{\text{ПЭ}}$ и поэтому с ростом ΔP эффективная k привитого слоя снижается. Пока доли ПЭ и ПАН соизмеримы, спад k частично компенсируется ростом c_0 , v_n даже растет. Если доля ПАН в L -слое намного больше доли ПЭ, v_n резко автоускоренно снижается (уравнение (8)), поскольку падает проницаемость (рис. 5) слоя, а следовательно, и v_n . Теперь небольшие увеличения средних по образцу ΔP отвечают большим реальным увеличениям $\Delta P'$ в L -слое. Очевидно, что стационарное состояние в процессе прививки не достигается. По мере роста $\Delta P'$ искажается профиль $c(x)$, кривые $c(x)$ идут все круче, и v_n растет; одновременно снижается D , т. е. α растет, а L уменьшается, что частично компенсирует ускорение прививки из-за роста c_0 . После достижения $\alpha > 3$ прививка локализуется в тонком поверхностном L -слое, в котором средние величины $\Delta P' = \Delta P / \beta = \alpha \Delta P$. В согласии с уравнением (9) в пленках ПЭ (при $l=0,08 \text{ см}$), привитых из газа, действительно $L \sim I^{-0.5}$ (рис. 6). В узком диапазоне измеряемых средних ΔP образуется практически непроницаемый и инертный для прививки

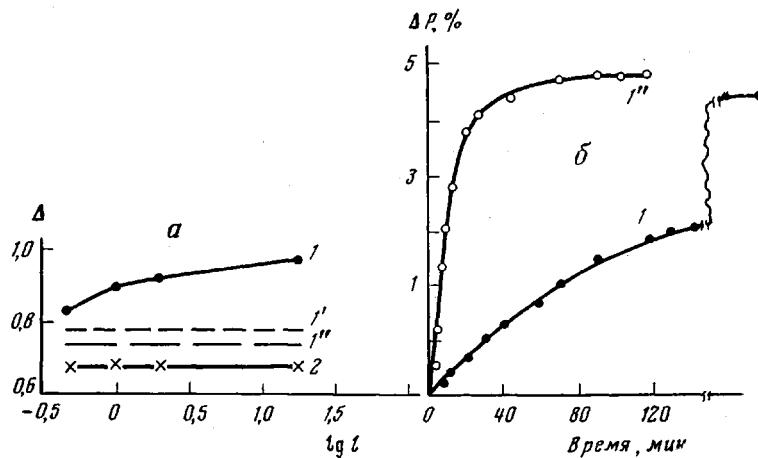


Рис. 7. Влияние привитого слоя на величину гель-фракции и проницаемость пленок ПЭ:

a — зависимость δ от логарифма толщины полосок пленки, *b* — сорбционная кривая. Образец 1 с $\Delta P = 48\%$ ПАН соответствует точке при дозе 14 Мрад на кривой β рис. 2. С поверхности пленок стачивали слои толщиной 12 ($1'$) и 25 мкм ($1''$). Кривая 2 — контрольный образец, в котором привитый ПАН распределен равномерно по сечению

слой с предельно большим «критическим» количеством ПАН в пленках $\Delta P_{kp}'$, экранирующий поверхность пленки. Поэтому v_n снижается на порядок до уровня v_n в ПАН. Чем больше l пленки, тем больше α и меньше $\Delta P_{kp}'$. Как видно из рис. 2, кривая 4, при $l=0,01$ см ΔP_{kp} зависит не только от $\Delta P_{предв}$, но и от способа первой прививки (рис. 2 и 3).

Реальность описанных явлений подтверждена прямыми опытами. Сдирание поверхностного слоя привитой пленки с низкими D и v_n восстанавливает ее проницаемость и способность к прививке (рис. 7). В среде бензола, пластифицирующего ПЭ, c_0 АН можно принять постоянным (рис. 5) даже при больших ΔP (удобных для оценки влияния ПАН на свойства матрицы), а величина D так велика, что даже при наибольшей $I=240$ рад/с параметр α мал, и режим прививки кинетический (если бензол снижает G , это дополнительно снижает α по уравнению (7)). В таких условиях распределение $c(x)$ (рис. 1) приближительно дает распределение $v_n(x)$ и $\Delta P(x)$. Поэтому на срезах пленок, привитых из бензола, нет четкой границы привитого L -слоя и видна переходная граничная полоса. Скорость прививки в пленках ПЭ снижается с ростом температуры, но эффекты ускорения прививки по мере роста ΔP значительно выше, чем при 20°. Так при 80° и $\Delta P=250\%$ v_n увеличивается в 20 раз. Это не связано с ростом c_0 или уменьшением α , поскольку c_0 при 80° только удваивается, а D при 80° лишь в 1,5 раза больше D при 20°. Остается предположить, что привитые структуры увеличивают G_n в прилегающих к ним слоях матрицы. Радикалы ПЭ имеют большое время жизни при 20° потому, что стабилизированы в кристаллитах [13]. При нагревании G не меняется, но время жизни радикалов и эффективность инициирования прививки ПЭ снижается, и падает G_n (при 80° кристаллиты уже неустойчивы). Молекулярная подвижность ПЭ в «оболочках» частиц ПАН резко снижается (при малых ΔP выше $T_{пл}$ пленки ПЭ обладают физико-химическими свойствами кристаллических полимеров [14–18], что проявляется в росте v_n). По мере приближения к температуре плавления ПЭ ухудшаются условия формирования «оболочки» структур ПЭ на поверхности микрочастиц ПАН [16], поэтому при 80° «эффекты оболочки» больше.

Структурно-кинетические эффекты. Формальное рассмотрение установленных в опытах сочетаний кинетических эффектов и фактов кинети-

ческой инертности и дисперсности ПАН без гипотез выявляет связь процессов прививки и формирования привитых структур. Рост v_n обусловлен изменениями физико-химических свойств матрицы в оболочках частиц. Прохождение v_n через максимум с ростом ΔP должно приводить к формированию агрегатов микрочастиц ПАН: полимеризация АН идет с наибольшей скоростью в оболочках привитых структур, возникших первыми. Поэтому они с автоускорением превращаются в агрегаты привитых структур, в которых $\Delta P'$ велики и близки к предельным $\Delta P_{kp}'$ (оболочки частиц ПАН, выросших в агрегатах, перекрываются) даже при малых средних ΔP . Но при достижении $\Delta P_{kp}'$ в агрегатах v_n резко снижается, как это отмечено выше для слоев, т. е. агрегаты увеличиваются в объеме, но сохраняют $\Delta P_{kp}'$ на постоянном уровне. Очевидно, агрегаты должны разрастаться преимущественно по наиболее проницаемым микрообластям [14], как бы навстречу потоку мономера, со скоростью, пропорциональной проницаемости микрообластей. Чем больше микроэффекты в оболочке, тем резче макроэффекты, как это видно из уравнений (8), (9).

Формально этот процесс напоминает кристаллизацию, что качественно отличает прививку от всех других методов получения коллоидных полимерных материалов и обуславливает различные практически интересные эффекты [5, 14, 15, 17, 18]. Например, ПАН при ничтожных $\phi = 10^{-4} - 10^{-2}$ повышает теплостойкость ориентированного ПЭ, а при $\phi \sim 10^{-1}$ придает ему свойства спицовых полимеров. При больших ϕ пленку «коробит» неравномерное распределение ПАН по объему: модуль упругости областей с повышенными ΔP больше, чем у матрицы, которую они, разрастаясь, «распирают».

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Институт ядерной энергетики АН БССР

Поступила в редакцию
15 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, New York — London, 1962.
2. Г. Баггерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970.
3. Г. А. Клейн, Л. Х. Осипова, М. П. Тихомолова, А. Н. Филиппов, Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах, «Легкая индустрия», 1968.
4. А. И. Куриленко, В. И. Глухов, Докл. АН СССР, 166, 901, 1966.
5. А. И. Куриленко, В. П. Якимцов, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 204, 412, 1972.
6. Б. Л. Цеглин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, гл. 2.
7. А. А. Каан, В. А. Шерубосич, Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров, «Наукова думка», 1973.
8. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и массопередача в химической кинетике, «Наука», 1967.
9. J. Crank, *The mathematics of Diffusion*, Oxford — London, 1956.
10. G. Odian, R. Kruse, J. Polym Sci., C 22, 691, 1969.
11. В. П. Кирюхин, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед. А16, 816, 1974.
12. Г. Н. Гладышев, В. Я. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
13. В. К. Милинчук, Докторская диссертация, Москва, НИФТИ им. Л. Я. Карпова, 1973.
14. А. И. Куриленко, Докл. АН СССР, 203, 1978, 1972.
15. А. И. Куриленко, В. П. Якимцов, Докл. АН БССР, 16, 901, 1972.
16. Ю. М. Малинский, Докторская диссертация, Москва, НИФТИ им. Л. Я. Карпова, 1972.
17. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, Докл. АН СССР, 207, 401, 1972.
18. А. И. Куриленко, Л. П. Круль, В. П. Якимцов, Высокомолек. соед., В14, 243, 1972.

INTERRELATION BETWEEN THE PROCESSES OF RADIATION GRAFT
POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE ONTO POLYETHYLENE
AND VARIATIONS OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES
OF THE PRODUCTS

Kurilenko A. I., Yakimtsov V. P.

S u m m a r y

The grafting of acrylonitrile (AN) onto low-density polyethylene (PE) films has been carried on from liquid and gaseous phases and also from solution in benzene using the methods of direct γ -radiation and post-polymerization. The dose power I was varied from 35 to 240 rad/sec, IR radiation dose Q — from 0,1 to 10 Mrad, the films thickness — from 0,0035 cm to 0,26 cm. The macrokinetic regularities ascertained were considered from the view point of diffusion kinetics. At gase-phase grafting the value of ratio $k_r/k_o=5\cdot10^4$ that testifies the monomolecular mechanism of termination step in growing polyacrylonitrile (PAN) chains and the heterophase character of the polymerization. The grafted film is a colloid system: «particles» of PAN microphase are distributed within a matrix. The variation of matrix molecular mobility in the layer adjoining to the PAN microparticles is manifested in the increase of equilibrium AN concentration in PE film with the growth of PAN content and — in the assumed increase of radicals lifetime in the matrix. In combination with regularities of diffusion kinetics, this makes conditions for selfregulation mechanism of growing and forming of grafted structures at micro- and macro-levels: an acceleration and a deceleration of the grafting, a localization of grafting in surface layer of the films that qualitatively distinguishes the grafting from other methods producing colloid systems. The plasticization of PE by benzene removes structural-kinetic effects.